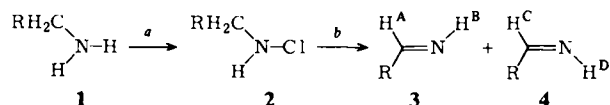


# Dynamische Gasphasen-/Festphasen-Reaktionen im Vakuum: *N*-Chlorierung primärer Amine und $\alpha$ -Eliminierung der entstehenden Chloramine; Synthese reaktiver (*E*)- und (*Z*)-Aldimine

Von Jean-Claude Guillemin und Jean-Marc Denis\*

Die (*E*)- und (*Z*)-Aldimine **3** bzw. **4** sind Zwischenstufen bei der chemischen und enzymatischen Oxidation primärer Amine sowie bei der Dehydratisierung von Aldehyd-Ammoniak-Addukten. Einige Aldimine wurden als Pyrolyseprodukte von Alkylaminen, von cyclischen Aldimin-Trimeren und von Alkylaziden beobachtet; über ihre Konfiguration ist wenig und teilweise widersprüchliches bekannt. Wir berichten hier über die erste Isolierung und Charakterisierung sowohl der (*E*)- als auch der (*Z*)-Isomere von freien Aldiminen.

Die Synthese von **3a–3f** und **4a–4f** gelang durch dynamische Gasphasen-/Festphasen-Reaktion im Vakuum<sup>[1]</sup>, wobei die vielen Stufen in einem „Eintopfverfahren“ durchgeführt werden. Auf eine Chlorierung der primären Amine **1** mit festem *N*-Chlorsuccinimid (NCS) folgt eine  $\alpha$ -Eliminierung der primär entstandenen *N*-Chloramine **2**<sup>[7]</sup> mit festem Kalium-*tert*-butylalkoholat<sup>[13]</sup> (Schema 1).



a, R = CH<sub>3</sub>; b, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; c, R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; d, R = CH=CH<sub>2</sub>;

e, R = CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>; f, R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>

Schema 1. Synthese von **3a–3f** und **4a–4f**. a: Festes NCS, RT, 10<sup>–1</sup> Torr; b: festes KO<sup>t</sup>Bu, 55 °C, 10<sup>–1</sup> Torr. Bei **3e** und **4e** ist R = CH=CH–CH<sub>3</sub>, die CC-Doppelbindung ist (*E*)-konfiguriert.

Insbesondere zur Synthese der sehr instabilen ungesättigten *N*-Chloramine **2d–2f** bewährte sich die sukzessive Vakuum-Chlorierung/-Eliminierung. In guten Ausbeuten wurde ein Gemisch der reaktiven Aldimine **3** und **4** erhalten, das durch Tieftemperatur-IR- (–196 °C) und <sup>1</sup>H- sowie <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie (–100 °C) charakterisiert wurde (Tabelle 2). Eine (*E*)/(*Z*)-Isomerisierung findet bei

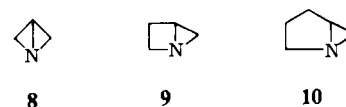
Tabelle 2. (*E*)- und (*Z*)-Aldimine **3** bzw. **4** aus **1** [a].

	Ausb. <b>3+4</b> [%] [b]	<b>3/4</b>	<sup>1</sup> H-NMR [c] <sup>3</sup> J <sub>H<sup>A</sup>H<sup>B</sup></sub> [Hz]	<sup>3</sup> J <sub>H<sup>C</sup>H<sup>D</sup></sub> [Hz]	IR [d] $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$ [cm <sup>–1</sup> ]
a	89	2.3/1	15.9	25.3	1642
b	85	2.6/1	16.1	23.6	1640
c	55	3.0/1	15.4	24.4	1640
d	30 [e]	2.7/1	15.9	25.1	1638
e [f]	53	2.3/1	15.5	27.0	1639
f	52	2.3/1	15.6	24.4	1640

[a] Für Methanimin sind folgende Werte bekannt: <sup>1</sup>H-NMR: <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 17.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 25.0 Hz; IR:  $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$  = 1639 cm<sup>–1</sup> [1c]. [b] Die Ausbeuten wurden <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt (*t*BuOH interner Standard). [c] 10proz. Lösung in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CFCl<sub>3</sub> bei –100 °C, TMS interner Standard. [d] NaCl-Fenster, gekühlt mit flüssigem Stickstoff. [e] Zusammen mit 45% **8**. [f] Es entstehen durch Base-katalysierte Isomerisierung nur die 1-Propenyl-Derivate.

tiefe Temperaturen nicht statt. Hauptprodukt ist in allen Fällen das (*E*)-Isomer (>72%), obwohl es – wie im Falle

von **3a** gefunden wurde<sup>[14]</sup> – thermodynamisch instabiler ist. Ein Beweis für die Konstitution der Imine ist die Bildung von *s*-Triazinen. In Abwesenheit eines Lösungsmittels polymerisieren die Imine bei ca. –120 °C.



Die Umwandlung von **2** nach **3/4** verläuft vor allem – wie auch Markierungsexperimente ergaben – als  $\alpha$ -Eliminierung; typische Nitren-Reaktionen, insbesondere die intramolekulare Cyclisierung durch C–H-Insertion, wurden jedoch nicht beobachtet. Aus **2d** entstand als Hauptprodukt der Eliminierung 1-Azabicyclo[1.1.0]butan **8**<sup>[18]</sup>, aus **2e** und **2f** bildete sich aber kein **9** bzw. **10**.

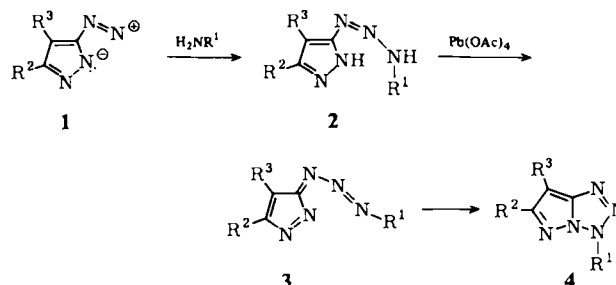
Eingegangen am 6. April,  
in veränderter Fassung am 28. Juli 1982 [Z 5/6]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1515–1524

- [1] a) J.-M. Denis, R. Niamayoua, M. Vata, A. Lablache-Combiere, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 515; b) J.-C. Guillemin, J.-M. Denis, A. Lablache-Combiere, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1982) 468; c) C. Brailon, M. C. Lasne, J. L. Ripoll, J.-M. Denis, *Nouv. J. Chim.* 6 (1982) 122.  
[7] Die *N*-Chloramine **2** wurden durch Tieftemperatur-<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie sowie durch IR- und Massenspektroskopie charakterisiert.  
[13] Früher [1a] haben wir KO<sup>t</sup>Bu auf Silicagel oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verwendet, um das Sublimieren der Base, das oberhalb 10 °C stattfindet, zu verhindern. Ist die HCl-Eliminierung aus primären Chloraminen schon bei niedrigeren Temperaturen (<55 °C) möglich, so kann direkt festes KO<sup>t</sup>Bu benutzt werden.  
[14] I. Stolkin, T. K. Ha, H. Günthard, *Chem. Phys.* 21 (1977) 327.  
[18] W. Funke, *Angew. Chem.* 81 (1969) 35; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 70.

## Eine ringaufbauende Synthese von *N*-Glycosiden: Dehydrierung von Glycosyl-triazeno-1H-pyrazolen\*\*

Von Günter Ege\*, Karlheinz Gilbert und Reinhard Heck  
Professor Hermann Schildknecht zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der ringaufbauenden Synthese von *N*-Glycosiden<sup>[2c]</sup> wird der Heterocyclus nach dem Glycosidierungsschritt aufgebaut. Wir berichten über einen Syntheseweg, der zu 3H-Pyrazolo[1,5-*d*]tetrazolen **4** führt und auf dem *N*-Glycoside dieses heterobicyclischen Systems sowie verwandte

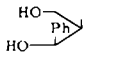
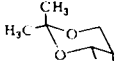
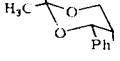
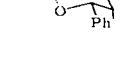
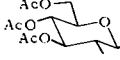
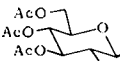
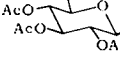
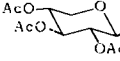
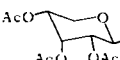


[\*] Prof. Dr. G. Ege, K. Gilbert, R. Heck  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[\*\*] Reaktionen mit Diazoazolen, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie durch Chemikalienspenden der BASF Aktiengesellschaft und der Dynamit Nobel Aktiengesellschaft unterstützt. – 4. Mitteilung: G. Ege, K. Gilbert, *J. Heterocycl. Chem.* 18 (1981) 675.

Substitutionsprodukte zugänglich sind. 3-Diazo-3H-pyrazole **1** reagieren mit primären Aminen zu 3-monosubstituierten 1-Pyrazolyltriazenen **2**, die in Einzelfällen aus der Reaktionslösung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) auskristallisieren (z. B. mit  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$  für  $\text{R}^1 = 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$  und  $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ ). Dehydriert man die Triazene **2**<sup>[3]</sup> in Lösung oder in Suspension mit Blei(IV)-acetat, so entstehen die farblosen bis orange gelben Pyrazolotetrazole **4**.

Tabelle 1. Ausbeuten und Schmelzpunkte von **4a–4n**;  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ , [a].

4	$\text{R}^1$	$\text{R}^3$	Ausb. [%]	Fp [°C]
a	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	69	215–217
b	3-F <sub>3</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	78	150–152
c	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	61	139–140
d	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> —	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> C	54	121–123
e	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	65	126–128
f		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	63	154–156
g		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	58	103–104
h		CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> C	81	98–100
i [b]		Br	60	151–153
j		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	45	146–147
k		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	58	122–123
l [b]		Br	61	133–136
m		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	37	141–143
n		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	21	122–124

[a] Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und spektroskopische Daten. Die Ausbeuten sind auf 1H-Pyrazol-3-amine, Vorstufen von **1**, bezogen. [b]  $\text{R}^2 = \text{H}$ .

Diese neue Synthese für das bicyclische System **4** zeichnet sich durch große Variabilität bezüglich  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  aus (Tabelle 1). Aus Tetra-*O*-acetyl-2-desoxy-2-glucosamin und *O*-acetylierten Pento- und Hexo-1-pyranosylaminen werden die Glycoside **4j–4n** gebildet, wobei in **4k–4n** nach den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ( $J_{1,2} = 8.5\text{--}9.5$  Hz) die Heterocyclen  $\beta$ -glycosidisch mit den Zuckerresten verknüpft sind. Die *N*-Glycoside **4k–4n** sind im kristallinen Zustand stabil; in protonischen Lösungsmitteln tritt jedoch langsam unter Abspaltung des Zuckerrestes Ringöffnung zum entsprechenden 3-Azido-1H-pyrazol ein.

Bei der neuen Ringsynthese **1**→**4** wird das Stickstoffatom eines primären Amins in einer [7 + 1]-Cycloreaktion<sup>[5]</sup> in den Heterobicyclus eingebaut; auf eine Kupplung (**1**→**2**) und eine Dehydrierung (**2**→**3**) folgt eine 1,8-Elektrocyclisierung<sup>[7]</sup> zum 1,2,3,3a,4-Pentaazapentalen-System **4**.

Eingegangen am 24. Mai,  
in veränderter Fassung am 23. Juli 1982 [Z 52]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1508–1514

[2] c) R. R. Schmidt, J. Karg, W. Guillard, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2433.

[3] Bisher wurde erst eine unter Cyclisierung verlaufende Dehydrierung eines Triazens beschrieben: A. Messmer, A. Gelleri, *Angew. Chem.* 77 (1965) 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 154.

[5] G. Ege, K. Gilbert, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1567.

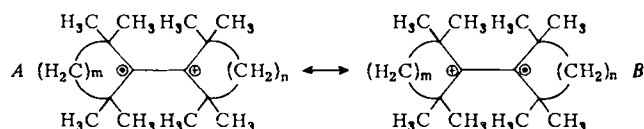
[7] So bezeichnet in Anlehnung an 1,5-Elektrocyclisierungen; vgl. R. Huisgen, *Angew. Chem.* 92 (1980) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 947; frühere Beispiele für 1,8-Elektrocyclisierungen siehe E. N. Marvell: *Thermal Electrocyclic Reactions*, Academic Press, New York 1980, S. 379 ff.

## Ist das ungepaarte Elektron in Radikalkationen sterisch gehinderter Alkene lokalisiert oder delokalisiert?\*

Von Horst Eierdanz und Armin Berndt\*

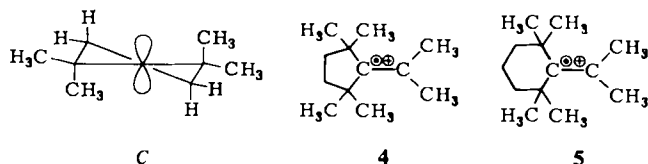
Für die sterisch gehinderten Radikalkationen **1–3** wurde kürzlich<sup>[1]</sup> ein Elektronenaustausch zwischen den *lokalisierten* Strukturen *A* und *B* postuliert; dessen Frequenz soll mit zunehmender sterischer Hinderung stark abnehmen, und **3** soll sich ESR-spektroskopisch wie ein Alkylradikal verhalten.

Wir haben jetzt durch <sup>13</sup>C-Markierung eines  $\text{sp}^2$ -C-Atoms von **3** gezeigt, daß das ungepaarte Elektron in **3** – und damit auch in den weniger gehinderten Radikalkationen **1** und **2** – *delokalisiert* ist.



**1**,  $m = n = 1$ ; **2**,  $m = 1$ ,  $n = 2$ ; **3**,  $m = n = 2$

Die *lokalisierte* Struktur *A* oder *B* für **3** wurde daraus abgeleitet, daß nur 12 der insgesamt 24 Methylprotonen und nur vier der insgesamt acht Methylenprotonen zu einer Aufspaltung des ESR-Spektrums führen. Hieraus wurde geschlossen, daß das ungepaarte Elektron mit Protonen „nur einer Cyclopentyliden-Hälfte“<sup>[1]</sup> koppelt. Der Befund ist aber auch mit einer *delokalisierten* Struktur *A*↔*B* in Einklang, wenn man annimmt, daß die Cyclopentylidenringe in einer im Vergleich zur ESR-Zeitskala fixierten Konformation *C*<sup>[2]</sup> mit insgesamt je vier axialen und äquatorialen Methylgruppen und Methylenprotonen vorliegen, von denen nur je eine Sorte mit dem ungepaarten Elektron koppelt.



Diese Alternative erscheint zunächst wenig ansprechend, da sie mit einer hohen Inversionsbarriere<sup>[6b]</sup> und verschwindend kleinen Kopplungskonstanten für die Hälfte aller Protonen<sup>[6c]</sup> vereinbart werden muß. Einen Hinweis darauf, daß sie dennoch zutreffen könnte, erhielten wir bei der Untersuchung der Radikalkationen **4** und **5** ( $a_{\text{H-CH}_3}^{\text{H}} = 14.3$  bzw. 13.8 G), die bei  $-90^\circ\text{C}$  ESR-Kopplungskonstanten von 2.3 bzw. 2.5 G (**3**: 2.03 G<sup>[1]</sup>) für nur sechs der zwölf  $\gamma$ -Methylprotonen aufweisen.

[\*] Prof. Dr. A. Berndt, H. Eierdanz  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.